










**MAGNESIUM ALLOYS WITH HIGH-MECANICAL RESISTANCE AND PROCESS FOR OBTAINING THEM BY RAPID SOLIDIFICATION**

**Patent number:** WO8908154  
**Publication date:** 1989-09-08  
**Inventor:** REGAZZONI GILLES (FR); NUSSBAUM GILLES (FR); GJESTLAND HAAVARD T (NO)  
**Applicant:** PECHINEY ELECTROMETALLURGIE (FR);; NORSK HYDRO AS (NO)  
**Classification:**  
- **International:** C22C23/02  
- **European:** C22C23/02  
**Application number:** WO1989FR00071 19890223  
**Priority number(s):** FR19880002885 19880226; FR19890001913 19890201

**Also published as:**

 EP0357743 (A1)  
 US4997622 (A1)  
 FR2642439 (A2)  
 EP0357743 (B1)

**Cited documents:**

 EP0166917  
 EP0219628  
 FR888973  
 GB579654  
 US2264310

**Report a data error here**

**Abstract of WO8908154**

Magnesium alloys having a breaking load of at least 290 MPa, in particular at least 330 MPa, having the following composition: Al 2-11 %, Zn 0-12 %, Mn 0-0,6 %, Ca 0-7 %, but with at least the presence of Zn and/or Ca, having an average particle size less than 3 µm, a homogeneous matrix reinforced by intermetallic compounds smaller than 1 µm precipitated at the grain boundaries, this structure remaining unchanged after being maintained for 24h at 200 DEG C; process for producing them by rapid solidification and consolidation by extrusion at a temperature between 200 and 350 DEG C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO.**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets<sup>4</sup> :</b>  <b>C22C 23/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 89/ 08154</b>  <b>(43) Date de publication internationale:</b> 8 septembre 1989 (08.09.89)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR89/00071 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 23 février 1989 (23.02.89) <b>(31) Numéros des demandes prioritaires:</b> 88/02885 89/01913 <b>(32) Dates de priorité:</b> 26 février 1988 (26.02.88) 1er février 1989 (01.02.89) <b>(33) Pays de priorité:</b> FR <b>(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> PE- CHINEY ELECTROMETALLURGIE [FR/FR]; Tour Manhattan, 6, place de l'Iris, F-92400 Courbe- voie (FR). NORSK HYDRO A.S. [NO/NO]; Bygdoy Allé 2, N-0257 Oslo 2 (NO). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> REGAZZONI, Gilles [FR/FR]; 1, rue Saint-François, F-38000 Greno- ble (FR). NUSSBAUM, Gilles [FR/FR]; 27, chemin des Alpes, F-38000 Grenoble (FR). GJESTLAND, Haavard, T. [NO/NO]; Elgfaret 32, N-3900 Porsgrunn (NO).		<b>(74) Mandataire:</b> PASCAUD, Claude; Péchiney, 28, rue de Bonnell, F-69433 Lyon Cédex 03 (FR). <b>(81) Etats désignés:</b> DE (brevet européen), FR (brevet euro- péen), GB (brevet européen), JP, US. <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification</i> <i>des revendications, sera republiée si de telles modifica-</i> <i>tions sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> MAGNESIUM ALLOYS WITH HIGH-MECANICAL RESISTANCE AND PROCESS FOR OBTAINING THEM BY RAPID SOLIDIFICATION <b>(54) Titre:</b> ALLIAGES DE MAGNESIUM A HAUTE RESISTANCE MECANIQUE ET PROCEDE D'OBTENTION DE CES ALLIAGES PAR SOLIDIFICATION RAPIDE <b>(57) Abstract</b> <p>Magnesium alloys having a breaking load of at least 290 MPa, in particular at least 330 MPa, having the following composition: Al 2-11 %, Zn 0-12 %, Mn 0-0,6 %, Ca 0-7 %, but with at least the presence of Zn and/or Ca, having an average particle size less than 3 µm, a homogeneous matrix reinforced by intermetallic compounds smaller than 1 µm precipitated at the grain boundaries, this structure remaining unchanged after being maintained for 24h at 200°C; process for producing them by rapid solidification and consolidation by extrusion at a temperature between 200 and 350°C.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>Alliage de magnésium ayant une charge à la rupture d'au moins 290 MPa, plus particulièrement d'au moins 330 MPa, ayant la composition pondérale suivante Al 2-11 %, Zn 0-12 %, Mn 0-0,6 %, Ca 0-7 %, mais avec au moins la présence de Zn et/ou Ca, ayant une dimension moyenne de grains inférieure à 3 µm, une matrice homogène renforcée par des composés intermétalliques d'une taille inférieure à 1 µm précipités aux joints de grains, cette structure demeurant inchangée après maintien de 24 h à 200°C, et son procédé de production par solidification rapide et consolidation par filage à une température comprise entre 200 et 350°C.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	ML	Mali
AU	Australie	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BE	Belgique	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	IT	Italie	NO	Norvège
BJ	Bénin	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande				

ALLIAGES DE MAGNESIUM A HAUTE RESISTANCE MECANIQUE ET PROCEDE D'OBTENTION  
DE CES ALLIAGES PAR SOLIDIFICATION RAPIDE

1. DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention concerne des alliages à base de magnésium à haute résistance mécanique, ainsi qu'un procédé d'obtention de ces alliages par solidification rapide et consolidation par filage. Elle concerne en particulier des alliages contenant Al, au moins Zn et/ou Ca et pouvant contenir du manganèse dont la composition pondérale est située dans les limites suivantes :

Al : 2 - 11%

Zn : 0 - 12%

Mn : 0 - 0,6%

Ca : 0 - 7%

mais toujours avec la présence de Zn et/ou Ca  
avec les teneurs suivantes en impuretés :

Si : 0,1 - 0,6

Cu : < 0,2

Fe : < 0,1

Ni : < 0,01

le reste étant du magnésium.

Elle concerne notamment lesdits alliages à haute résistance mécanique ayant une composition correspondant à celle des alliages commerciaux de base de l'art antérieur, répertoriés sous les dénominations AZ31, AZ61, AZ80 (alliages de corroyage) et AZ91, AZ92 (alliages de moulage), selon la norme ASTM, ou encore respectivement G-A3Z1, G-A6Z1, G-A8Z, G-A9Z1 et G-A9Z2 selon la norme française NF A 02-004; elle concerne également les alliages ayant une composition correspondant à celles desdits alliages commerciaux de base auxquels on ajoute du calcium. Il est à noter que ces alliages contiennent du Mn comme élément d'addition.

2. ETAT DE LA TECHNIQUE

On a déjà proposé de produire, par solidification rapide, des alliages de magnésium à hautes caractéristiques mécaniques.

Dans la demande de brevet EP 165917, on décrit un procédé d'obtention

d'alliages à base de magnésium à haute résistance mécanique consistant à produire un ruban mince ( $< 100 \text{ } \mu\text{m}$ ) d'alliage par coulée sur la jante d'un tambour tournant refroidi, broyage du ruban ainsi obtenu et compactage de la poudre.

Les alliages mis en oeuvre comportent, sur une base magnésium, de 0 à 11 atomes % d'aluminium, de 0 à 4 atomes % de zinc et de 0,5 à 4 atomes % d'un élément d'addition tel que silicium, germanium, cobalt, étain ou antimoine. L'aluminium ou le zinc peuvent, en outre, être remplacés dans une proportion allant jusqu'à 4 % par du néodyme, du praséodyme, de l'yttrium, du cérium ou du manganèse.

Les alliages ainsi obtenus ont une charge de rupture de l'ordre de 414 à 482 MPa, un allongement pouvant atteindre 5 % et une bonne résistance à la corrosion par des solutions aqueuses à 3% de NaCl.

Dans la demande de brevet européen EP 219628, on décrit également des alliages de magnésium à haute résistance mécanique, obtenus par solidification rapide, et qui comportent, comme éléments d'alliage, de 0 à 15 atomes % d'aluminium, et de 0 à 4 atomes % de zinc (avec un total des deux compris entre 2 et 15 %) et une addition complémentaire de 0,2 à 3 atomes % d'au moins un élément choisi dans le groupe comprenant Mn, Ce, Nd, Pr, Y, Ag. Ce procédé requiert toutefois la mise en oeuvre d'alliages de magnésium non-standards comportant certains éléments d'addition de prix élevé et d'une mise en solution souvent difficile, et un broyage des rubans, obtenus lors de la solidification rapide, préalablement au compactage.

### 3. OBJET DE L'INVENTION

Un premier objet de la présente invention concerne des alliages à base de magnésium, consolidés après solidification rapide, à caractéristiques mécaniques élevées, ayant une charge à la rupture au moins égale à 290 MPa, mais plus particulièrement d'au moins 330 MPa et un allongement à la rupture au moins égal à 5% et ayant, en combinaison, les caractéristiques suivantes :

- une composition pondérale située dans les limites suivantes :

Aluminium	2-11%
Zinc	0-12%, de préférence 0,2 à 12%
Manganèse	0-0,6%, de préférence 0,1 à 0,2%
Calcium	0-7%

mais avec au moins la présence de Zn et/ou Ca.

avec les teneurs suivantes en impuretés principales :

Silicium 0,1 à 0,6%

Cuivre < 0,2%

Fer < 0,1%

Nickel < 0,1%

le reste étant du magnésium.

- une dimension moyenne de grains inférieurs à 3  $\mu\text{m}$
- ils sont constitués d'une matrice homogène renforcée par des particules de composés intermétalliques précipités aux joints de grains  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , éventuellement  $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ , ce dernier étant présent quand l'alliage contient du zinc, à des teneurs supérieures à environ 2%, et éventuellement  $\text{Al}_2\text{Ca}$  quand l'alliage contient Ca, d'une taille moyenne inférieure à 1  $\mu\text{m}$  et de préférence inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , cette structure demeurant inchangée après maintien de 24h à 200°C.

L'alliage doit contenir l'un au moins des éléments Zn ou Ca ou un mélange des deux; quand Zn est présent, sa teneur est de préférence d'au moins 0,2%.

Quand Mn est présent, c'est un élément au moins quaternaire et sa teneur pondérale minimum est de préférence 0,1%.

Dans le cas où il n'y a pas de Ca, l'alliage a la composition pondérale préférentielle suivante :

- aluminium : 2-11%

- zinc : 0,2-12%

- manganèse : 0,1-0,6%

les teneurs en impuretés principales étant toujours les mêmes et le reste étant du magnésium.

En particulier, il peut avoir les compositions correspondant à celles des alliages commerciaux répertoriés sous les dénominations commerciales AZ31, AZ61, AZ80 (alliages de corroyage) et AZ91, AZ92 (alliages de moulage), selon la norme ASTM, ou encore respectivement G-A3Z1, G-A6Z1, G-A8Z, G-A9Z1 et G-A9Z2 selon la norme française NF A-02-004, c'est-à-dire Al 2-11%, Zn 0,2-3%, Mn 0,1-0,6% (teneur en impureté inchangée).

En cas d'addition de calcium, les quantités pondérales ajoutées se situent entre 0,5 à 7%. Cette addition permet alors d'améliorer les caractéristiques des alliages à base de Mg, en particulier ceux contenant Al et/ou Zn et/ou Mn, obtenus après trempe rapide et consolidation par filage, y compris pour une température de filage comprise entre 250 et 350°C.

Ainsi sont notamment intéressants les alliages contenant du calcium répondant aux compositions pondérales suivantes :

- aluminium : 2-11%
- zinc : 0-12%
- Mn : 0-0,6%
- calcium : 0,5-7%

les teneurs en impuretés principales étant toujours les mêmes et le reste étant du magnésium

et également aux compositions pondérales :

- aluminium : 2-11%
- zinc : 0-12%
- manganèse : 0,1-0,6%
- Ca : 0,5-7%

les teneurs en impuretés principales étant toujours les mêmes et le reste étant du magnésium.

Dans l'alliage final, on trouve les dispersoïdes déjà signalés, de plus le calcium peut se trouver sous la forme de dispersoïdes d' $Al_2Ca$  précipités aux joints de grains et/ou en solution solide. Les particules du composé intermétallique  $Al_2Ca$  apparaissent quand la concentration en Ca est suffisante; elles sont d'une taille inférieure à 1  $\mu m$  et de préférence inférieure à 0,5  $\mu m$ . La présence de Mn n'est pas nécessaire s'il y a déjà du Ca.

Dans tous ces alliages, la somme des teneurs en Al, Zn et/ou Ca ne dépasse pas habituellement 20%.

Un second objet de la présente invention est un procédé d'obtention de ces alliages caractérisé en ce que ledit alliage, à l'état liquide est soumis à un refroidissement rapide, à une vitesse au moins égale à  $10^4$  K.s<sup>-1</sup>, de façon à obtenir un produit solidifié dont au moins une des dimensions est inférieure à 150  $\mu m$ , en ce que ce produit solidifié est ensuite compacté par filage à une température comprise entre 200 et 350°C.

#### 4. DESCRIPTION DE L'INVENTION

Une caractéristique de l'invention est qu'elle s'applique à des alliages de magnésium de type classique, normalement destinés à la fonderie (moulage) ou au corroyage, sans aucune addition supplémentaire d'élément(s) d'alliage destiné à modifier sa structure comme c'est le cas dans l'art antérieur.

On a ainsi utilisé de préférence comme matière de départ, des alliages des types G-A3Z1, G-A6Z1, G-A8Z, G-A9Z1, G-A9Z2 (selon la norme française NF A 02704), dont les intervalles de compositions chimiques ont été donnés précédemment; ils contiennent en particulier des additions de Mn.

Mais selon l'invention on peut également y ajouter du Ca pour améliorer leurs caractéristiques mécaniques obtenues lors d'une consolidation à plus haute température.

Le procédé comporte les étapes suivantes :

- a- Elaboration de l'alliage à partir de ses composants (par les procédés classiques), ou de préférence, utilisation de lingots d'alliages provenant des circuits commerciaux habituels.
- b- Coulée de l'alliage par solidification rapide (hypertrempe), fournissant un produit solidifié dont au moins une des dimensions est inférieure à 150 mm. Parmi ces procédés figurent essentiellement la coulée d'un ruban mince sur un tambour tournant refroidi, la pulvérisation de l'alliage liquide sur une surface renouvelée, fortement refroidie, et l'atomisation de l'alliage liquide dans un jet de gaz inerte.

Ces procédés permettent d'atteindre des vitesses de refroidissement supérieures à  $10^4$ °C/sec.

- c- Compactage du produit solidifié rapidement, par exemple sous forme d'une barre ou profilé ou lopin en vue d'une opération de forgeage ou de mise en forme ultérieure.

Les différentes conditions de mise en oeuvre des étapes successives sont les suivantes :

**FEUILLE DE REMPLACEMENT**

### 1°- Premier mode de mise en oeuvre

On part de l'alliage à l'état liquide et on le coule sous forme de ruban mince, d'épaisseur inférieure à 150  $\mu\text{m}$ , et de préférence de l'ordre de 30 à 50  $\mu\text{m}$ , et d'une largeur de quelques millimètres, par exemple de 3 à 5 mm, ces valeurs ne constituant pas une limitation de l'invention. Cette coulée s'effectue grâce à un dispositif dit de "solidification rapide" dit d'"hypertrempe sur rouleau", regroupant les procédés désignés dans la littérature de langue anglaise par les expressions "free jet melt spinning" ou "planar flow casting" ou "double roller quenching". Ce dispositif comporte essentiellement, avec différentes variantes, un réservoir d'alliage en fusion, une buse de distribution de l'alliage en fusion à la surface d'un tambour tournant, énergiquement refroidi et un moyen de protection, par gaz inerte, de l'alliage en fusion contre l'oxydation.

Dans un mode de mise en oeuvre de l'invention, on a opéré sur un tambour de coulée refroidi à l'eau, et muni d'une jante en cupro-beryllium. L'alliage fondu est éjecté du creuset par application d'une surpression d'argon. Les paramètres de la coulée sont les suivants :

- vitesse de rotation de la roue : elle est de l'ordre de 10 à 40 mètres par seconde au niveau de la surface refroidie;
- température : l'alliage doit être entièrement liquide et fluide. Sa température doit être supérieure d'environ 50°C (valeur indicative) à la température de liquidus de l'alliage. La vitesse de refroidissement, dans ces conditions, est comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  K.S<sup>-1</sup>. Dans les conditions décrites ci-dessus on obtient de longs rubans de 30 à 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de 1 à 3 mm de largeur.

La seconde étape a pour but de consolider les rubans hypertrempés. Pour préserver la structure fine et originale obtenue par solidification rapide, il faut absolument éviter les longues expositions à des températures élevées exigées par des procédés de transformation tels que le frittage. On a donc choisi d'opérer par filage à tiède. La consolidation par filage permet de minimiser la durée du passage à température élevée; de plus, le cisaillement produit par le filage détruit la mince couche d'oxyde inévitablement présente sur les produits hypertrempés et assure ainsi une meilleure cohésion de l'échantillon.

Les conditions de filage ont été les suivantes :

- température comprise entre 200 et 350°C, ce qui correspond à la gamme de température pour le filage des alliages de magnésium classiques. Au cours de nos essais, les produits, le conteneur de la presse à filer et la filière ont été portés à la température de l'essai avant le filage;
  - rapports de filage entre 10 et 40, suffisamment élevés pour assurer une bonne cohésion des rubans à l'intérieur des barres filées, tout en évitant un échauffement dynamique excessif du produit filé. Les rapports les plus favorables se situent toutefois entre 10 et 20;
  - vitesse d'avance du pilon de la presse : de 0,5 à 3 mm par seconde; dans certains cas, par exemple avec la présence de Ca, elle peut être supérieure (par exemple 5 mm/sec).
- Elle est choisie relativement faible pour éviter également un échauffement excessif de l'échantillon.

Dans ce premier mode de mise en oeuvre de l'invention, les rubans de magnésium peuvent être soit directement introduits dans le conteneur d'une presse et filés, soit précompactés à froid ou à tiède (température inférieure par exemple à 250°C), à l'aide d'une presse, sous forme de billette dont la densité est voisine de 99% de la densité théorique de l'alliage, cette billette étant par la suite filée, soit introduits en les précompactant à froid jusqu'à 70% de la densité théorique, dans une gaine en magnésium ou en alliage de magnésium ou en aluminium ou alliage d'aluminium, elle-même introduite dans le conteneur de la presse à filer; on peut ensuite, après filage, éliminer la gaine par usinage.

La gaine peut être à paroi fine (inférieure à 1 mm) ou épaisse (jusqu'à 4 mm). Dans tous les cas, il est préférable que l'alliage constituant la gaine ait une limite d'écoulement ne dépassant pas l'ordre de grandeur de celle du produit à filer, à la température de filage.

## 2°- Deuxième mise en oeuvre de l'invention

Selon cette variante, une électrode en rotation est fondue par un faisceau d'électrons ou un arc électrique (atomisation par électrode tournante), ou un jet liquide est mécaniquement divisé au contact d'un corps en rotation et les fines gouttelettes sont projetées sur une surface fortement refroidie, renouvelée, ou fixe, mais maintenue dégagée, c'est-à-dire sans qu'il y ait adhésion des particules métalliques solidifiées sur ladite surface; les gouttelettes peuvent aussi être projetées dans un courant de gaz inerte,

à basse température (atomisation centrifuge). Comme on l'a déjà indiqué, les paramètres de l'opération doivent être choisis de façon telle que l'une au moins des dimensions des particules métalliques soit inférieure à 150  $\mu\text{m}$ . Ces procédés sont connus en eux-mêmes et ne font pas partie de l'invention.

La suite du procédé est conforme à celle du premier mode de mise en oeuvre, pour toutes les étapes de consolidation des particules métalliques.

### 3°- Troisième variante de mise en oeuvre

Selon cette variante, les particules d'alliage sont obtenues par atomisation d'alliage liquide dans un jet de gaz inerte. Cette opération est également bien connue en elle-même et ne fait pas partie de l'invention. Elle permet de fournir des particules de dimensions inférieures à la centaine de microns. Ces particules sont généralement de forme sphérique, alors que celles qui sont obtenues dans la variante précédente sont plutôt sous forme de plaquettes de faible épaisseur.

Le compactage de ces particules s'effectue également selon le même schéma que dans le premier et le second mode de mise en oeuvre.

Toutefois, en variante, on peut mettre en oeuvre d'autres procédés de compactage n'impliquant pas une élévation de température du produit au-delà de 250° ou de 350°C en présence de Ca : parmi ces procédés optionnels, on peut citer le filage hydrostatique, le forgeage, le laminage et le formage superplastique, ces procédés étant bien connus de l'homme de l'art; il n'y a pas lieu de les décrire plus en détail.

Dans ces différents modes de mise en oeuvre, les produits obtenus peuvent, avant filage, être dégazés à une température ne dépassant pas 350°C. Dans ce cas, la procédure peut être la suivante : les rubans sont précompactés à froid dans une boîte et le tout placé dans un four sous vide. La boîte est scellée sous vide puis filée. Mais le dégazage peut aussi se faire de manière dynamique : les produits divisés sont dégazés puis compactés sous vide sous forme d'une billette à porosités fermées qui est ensuite filée.

### PROPRIETES DES PRODUITS OBTENUS

On a mesuré les propriétés mécaniques des produits filés obtenus selon l'invention, et on les a comparées à celles des produits obtenus de façon

classique par filage d'une billette obtenue par coulée du même alliage en lingotière, ainsi qu'à celles d'échantillons prélevés directement sur la billette brute de fonderie. On a obtenu les résultats suivants :

Dans le Tableau I, on donne les conditions opératoires du filage, et les caractéristiques des alliages obtenus selon l'invention :

Hv = dureté Vickers

TYS = limite élastique mesurée à 0,2% d'allongement en traction

UTS = charge de rupture

e% = allongement à la rupture.

CYS = limite élastique mesurée à 0,2% de déformation en compression.

TABLEAU I

N° Essai	Type alliage composition % poids (1)	Temp. filage °C	Rapport filage	Vitesse pilon mm/s	Hv kg/mm <sup>2</sup>	TYS (0,2) MPa	UTS MPa	e %
1	AZ 31 (Al13%,Zn1%)	200	20	0,5	105	424	445	11,5
2	AZ 66 (Al6,5%,Zn6%)	200	20	0,5	125	403	459	16
3	ZA 119 (Al9%,Zn11%)	200	20	0,5	145	482	548	5,2
4	AZ 91 (Al9%,Zn1%)	200	20	0,5	129	457	517	11,1
5	AZ 91 (Al9%,Zn1%)	200	12	0,5	120	424	468	5,6
6	Al1%,Ca1%	300	20	0,5	84	408	411	8,7
7	Al9%,Ca1%	200	20	0,5	139	500	555	6,9
8	Al1%,Ca6,5%	250	20	0,5	116	551	570	5,6
9	Al5%,Ca3,7%	250	20	0,5	124	538	567	5,2
10	Al5%,Ca3,5% Mn 0,1%	300	20	0,5	103	469	488	8,6
11	Al5%,Ca3,5% Mn 0,5%	300	20	0,5	100	483	492	8,0
12	AZ91 + Ca 2% (Al9%,Zn0,6%, MnO,2%,Ca2%)	250	20	0,5	125	427	452	5,4
13	AZ91 traité T6 (2)	200	20	0,5	80	160	320	10

(1) Les alliages des essais 1, 4, 5 et 13 ont des compositions identiques à celles des alliages commerciaux et contiennent 0,15% de Mn. Le solde de toutes les compositions est constitué de magnésium.

(2) Après consolidation par filage selon l'invention, cet alliage a été soumis à un traitement thermique T6 (24h à 400°C suivi de 16h à 200°C).

Le Tableau II donne les caractéristiques d'alliages de compositions équivalentes, obtenus de façon classique :

TABLEAU II

N° Essai	Type alliage (1)	Procédé d'obtention	Hv kg/mm <sup>2</sup>	TYS (0,2) MPa	UTS MPa	e %
14	AZ 31	Brut de filage		170	250	5
15	AZ 91	Brut de coulée	61	60	125	4
16	AZ 91	Brut de coulée +T6	72	120	140	1,1
17	AZ 91	Brut de filage	82	226	313	15,6
18	AZ 91	Brut de filage +T6	79	167	329	11,1

(1) On rappelle que l'AZ31 comporte 2.5-3.5% d'Al et 0.5-1.5% de Zn, et l'AZ91 8.3-10.3% d'Al et 0.2-1% de Zn comme éléments principaux, et 0.15% de Mn.

Ces caractéristiques des alliages selon l'invention sont tout à fait exceptionnelles pour le type d'alliage mis en oeuvre: on notera, entre autres, l'augmentation, pour l'alliage AZ91, de la limite élastique qui passe (essais 17-4) de 226 à 457 MPa (+102%), et de la charge de rupture, qui passe de 313 à 517 MPa (+65%), avec un allongement de 11,1% encore très satisfaisant).

On note également que le traitement T6, favorable pour les produits classiques, selon l'art antérieur (essais 17-18), dégrade les propriétés des produits selon l'invention (essais 4-13).

Ce tableau permet également de voir que selon l'invention on obtient des alliages à caractéristiques mécaniques élevées, à partir d'alliages à teneurs élevées en Zn (essais 2-3).

En général, la dureté, la limite élastique et la charge de rupture dépendent très fortement des conditions de filage.

Le Tableau III ci-dessous rassemble un certain nombre de caractéristiques mécaniques de produits en alliages AZ91 solidifiés rapidement puis compactés

**FEUILLE DE REMPLACEMENT**

par filage, selon l'invention. On a fait varier les paramètres : rapport de filage (de 12 à 30), température et vitesse de filage (resp. 200-350°C et 0.5-3 mm/s).

TABLEAU III : Caractéristiques mécaniques de l'AZ91 traité selon l'invention

T.Fil °C	R.Fil	V Fil. mm/sec	Dureté Hv kg/mm <sup>2</sup>	Limi.élast.		Charge rupt. UTS,MPa	All. e %
				TYS	CYS		
350	12	0.5	93	297	302	344	
350	20	0.5	95	304	310	351	
250	12	0.5	113	364	360	441	14,1
250	20	0.5	120	391	380	457	12,1
200	20	0.5	125	440	452	504	8,7
200	20	3	108	348	355	422	18,6
250	30	0.5	122	382		466	10,9
250	30	3	105	303		400	20,1
250	20	3	105	318	305	404	19,6

On constate que les caractéristiques mécaniques diminuent lorsque la température de filage augmente, que la dureté augmente lorsque le rapport de filage augmente pour atteindre un palier, plus ou moins rapidement, selon la température. Dans le domaine de température 200-250°C, il est préférable d'utiliser un rapport de filage de 20. Pour des rapports inférieurs, la cohésion entre les rubans ou entre les particules métalliques projetées ou atomisées peut être insuffisante.

La charge de rupture (UTS), la limite élastique (TYS 0,2), la dureté diminuent (tandis que l'allongement augmente) lorsque la vitesse de filage passe de 0,5 à 3 mm/s.

On observe que les meilleures associations de caractéristiques mécaniques sont obtenues pour une température de filage de 200°C, et un rapport de filage de 20 (il s'agit du rapport des surfaces de l'ébauche et du produit filé) et une vitesse d'avancée du pilon de la presse de 0,5 mm/sec.

Cependant, l'addition de Ca permet de pallier cet inconvénient, et permet une très nette amélioration de la stabilité thermique des caractéristiques mécaniques au moins jusqu'à 350°C. Les essais 6 à 12 montrent cette influence

bénéfique; en particulier dans les essais 10 à 12, les caractéristiques mécaniques restent très élevées malgré une température de filage située du côté des hautes valeurs de la fourchette (essai 11).

Dans les essais 11 et 12 on note la présence de particules  $\text{Al}_2\text{Ca}$ .

Il est également important de souligner que la limite élastique CYS en compression est au moins égale (et parfois supérieure) à la limite élastique en traction, ce qui est tout à fait exceptionnel puisque les mêmes alliages, en transformation classique, ont une limite en compression de l'ordre de 0,7 fois la limite en traction. Cela signifie que, dans la conception de pièces soumises à des contraintes en compression, les alliages selon l'invention apporteront un gain important de l'ordre de 30%.

#### CARACTERISATION DES PRODUITS OBTENUS SELON L'INVENTION

Les propriétés mécaniques remarquables des alliages selon l'invention sont essentiellement dues au fait que le procédé mis en oeuvre conduit à une structure de grain très fine, de l'ordre du micromètre (0,7 à 1,5 en moyenne). Le microscope optique ne permet pas de résoudre la structure et c'est seulement en microscopie électronique que l'on peut vérifier que les produits selon l'invention sont en fait constitués par une matrice homogène renforcée par des particules de composés intermétalliques  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  d'une taille inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , précipités aux joints des grains et également de  $\text{Al}_2\text{Ca}$ , dans certaines conditions évoquées plus haut. On note aussi la présence, dans les grains, de précipités < 0,2  $\mu\text{m}$  de composé à base d'Al Mn Zn. La structure générale est granulaire équiaxe. Les précipités n'ont pas la même morphologie que les précipités de durcissement structural observés sur des échantillons des mêmes alliages obtenus par la métallurgie classique.

Cette structure possède en outre, une stabilité thermique remarquable, car elle reste inchangée après 24 heures de maintien à 200°C pour les alliages ne contenant pas de Ca et jusqu'à 350°C pour ceux en contenant. Aucun adoucissement ni durcissement ne se manifeste, ce qui n'est pas le cas pour les alliages classiques de magnésium à durcissement structural.

#### ESSAIS DE RESISTANCE A LA CORROSION

La résistance à la corrosion est évaluée par une mesure de perte de poids dans une solution aqueuse à 5% (en poids) de NaCl, dont le résultat est

exprimé en "mcd" (milligrammes par centimètre-carré et par jour).

Les tests effectués sur un ensemble de produits selon l'invention donnent des résultats compris entre 0,4 et 0,6 alors que les mêmes alliages, transformés en métallurgie classique, donnent des résultats compris entre 0,6 et 2 mcd. On peut donc affirmer que la résistance à la corrosion des alliages selon l'invention est au moins égale à celle des alliages classiques, et se place en fait au niveau de la résistance des alliages de haute pureté, tels que le AZ91E produit par la Société DOW CHEMICAL. On constate que les alliages selon l'invention présentent généralement une corrosion sans piqure et plus homogène que celle desdits alliages AZ91E.

La présence de Ca améliore encore la tenue à la corrosion; celle-ci devient très lente et extrêmement homogène. Par exemple, pour l'alliage de l'essai 12, la perte de poids est de 0,075 mg/cm<sup>2</sup>.jour alors que pour un AZ91 sans calcium de l'essai 4 elle est de 0,4 mg/cm<sup>2</sup>.jour.

#### AVANTAGES PROCURES PAR L'INVENTION

La mise en oeuvre de l'invention apporte de nombreux avantages dans l'utilisation des alliages de magnésium classiques obtenus par solidification rapide et compactage. On peut citer, en particulier :

- le renforcement des propriétés mécaniques par rapport à la transformation classique, avec un gain spectaculaire. Une limite élastique de 457 MPa associée à un allongement de 11,1% pour un alliage issu d'un alliage commercial ayant une densité de 1.8 ouvre la voie à de nombreuses utilisations dans les industries aérospatiales et même pour les véhicules terrestres. Le meilleur alliage de magnésium à ce jour, le ZK60 (magnésium - zinc-zirconium), a une limite élastique à la température ambiante de 290 MPa et son élaboration est compliquée par la mise en solution difficile du zirconium.
- En outre, la résistance à l'adoucissement par recuit prolongé à 200°C constitue une amélioration notable par rapport aux alliages classiques à durcissement structural.
- l'égalité de la limite élastique en compression et en traction (alors que le rapport de ces caractéristiques est de l'ordre de 0,7 en transformation classique) permet d'améliorer et/ou d'alléger les pièces en alliages de magnésium soumises à des contraintes en compression.

- On note une amélioration de la mise en oeuvre par déformation plastique, point faible des alliages de magnésium, en raison de leur structure hexagonale, grâce à la finesse des grains dans les produits selon l'invention.
- L'invention est mise en oeuvre sur des alliages classiques, inscrits aux catalogues de tous les producteurs et normalisés dans la plupart des pays. Il n'y a donc aucun surcoût d'élaboration.
- La résistance à la corrosion est au niveau de celles des alliages de magnésium à haute pureté faisant l'objet d'une élaboration spéciale donc d'un surcoût important.
- Le filage peut être effectué sur toutes les presses classiques, sans nécessité de gainer les produits à compacter.
- L'addition de calcium permet à la fois d'améliorer les caractéristiques mécaniques, d'assurer la stabilité de la structure jusqu'à 350°C et d'améliorer la tenue à la corrosion.

**FEUILLE DE REMPLACEMENT**

## REVENDEICATIONS

1. Alliage à base de magnésium, ayant une charge de rupture au moins égale à 290 MPa, un allongement à la rupture au moins égal à 5%, caractérisé par la combinaison des éléments suivants : il a une composition pondérale située dans les limites suivantes :

- aluminium : 2-11%
- zinc : 0-12%
- manganèse : 0-0,6%
- calcium : 0-7%

mais avec au moins la présence de Zn et/ou Ca  
avec les teneurs suivantes en impuretés principales :

- silicium : 0,1-0,6%
- cuivre : < 0,2%
- fer : < 0,1%
- nickel : < 0,01%

le reste étant du magnésium,

il a une dimension moyenne de grains inférieure à 3  $\mu\text{m}$  et il est constitué par une matrice homogène renforcée par des particules de composés intermétalliques  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  et éventuellement  $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$  et  $\text{Al}_2\text{Ca}$ , d'une taille moyenne inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , et de préférence inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , précipités aux joints de grains, cette structure demeurant inchangée après maintien de 24 heures à 200°C.

2. Alliage selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il a, en combinaison, une composition pondérale correspondant à des alliages située dans les limites suivantes :

- aluminium : 2-11%
- zinc : 0,2-12%
- manganèse : 0,1-0,6%

avec les teneurs suivantes en impuretés principales :

- silicium : 0,1-0,6%
- cuivre : < 0,2%
- fer : < 0,1%
- nickel : < 0,01%

le reste étant du magnésium

qu'il a une dimension moyenne de grains inférieure à 3  $\mu\text{m}$  et qu'il est constitué par une matrice homogène renforcée par des particules de composés intermétalliques  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  et  $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$  d'une taille moyenne inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , et de préférence inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , précipités aux joints de grains, cette structure demeurant inchangée après maintien de 24 heures à 200°C.

3. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a, en combinaison une composition pondérale située dans les limites suivantes :

- aluminium : 2-11%
- zinc : 0-12%
- Mn : 0-0,6%
- calcium : 0,5-7%

avec les teneurs suivantes en impuretés principales :

- silicium : 0,1-0,6%
- cuivre : < 0,2%
- fer : < 0,1%
- nickel : < 0,01%

le reste étant du magnésium

qu'il a une dimension moyenne de grains inférieure à 3  $\mu\text{m}$  et qu'il est constitué par une matrice homogène renforcée par des particules de composés intermétalliques  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  et éventuellement  $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$  et/ou  $\text{Al}_2\text{Ca}$  d'une taille moyenne inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , et de préférence inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , précipités aux joints de grains, cette structure demeurant inchangée après maintien prolongé à une température pouvant atteindre 350°C.

4. Procédé de production d'un alliage, selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit alliage, à l'état liquide, est soumis à un refroidissement rapide à une vitesse au moins égale à  $10^4 \text{ K.s}^{-1}$ , de façon à obtenir un produit solidifié dont au moins une des dimensions est inférieure à 150  $\mu\text{m}$ , puis directement compacté par filage à une température comprise entre 200 et 350°C.

5. Procédé selon revendication 4, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par coulée, sur une surface mobile fortement refroidie, d'un ruban continu d'une épaisseur inférieure à 150  $\mu\text{m}$ .

6. Procédé selon revendication 4, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par pulvérisation de l'alliage liquide sur une surface fortement refroidie maintenue dégagée.
7. Procédé selon revendication 4, caractérisé en ce que le refroidissement rapide est obtenu par atomisation de l'alliage liquide au moyen d'un jet de gaz inerte.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 caractérisé en ce que le produit solidifié rapidement est compacté par filage à la presse à une température comprise entre 200 et 350°C, avec un rapport de filage compris entre 10 et 40 et de préférence compris entre 10 et 20, et avec une vitesse d'avance du pilon de la presse comprise entre 0,5 et 3 mm par seconde.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est introduit directement dans le conteneur de la presse à filer.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est préalablement introduit dans une gaine métallique constituée en aluminium, en magnésium ou en alliage à base de l'un ou l'autre de ces deux métaux.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisé en ce que le produit solidifié rapidement est d'abord pré-compacté sous forme d'une billette à une température au plus égale à 200°C.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 11 caractérisé en ce que le produit refroidi rapidement est dégazé sous vide à une température inférieure ou égale à 350°C avant consolidation.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 89/00071

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>4</sup> : C 22 C 23/02		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>4</sup> :	C 22 C 23/02	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>6</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>5</sup>		
Category <sup>8</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	EP, A, 0166917 (ALLIED CORP.) 8 January 1986, see claims 1,2,4,9; page 15, table V: "extrusion temperature" cited in the application --	1-3,5
Y	EP, A, 0219628 (ALLIED CORP.) 29 April 1987, see claims 1,2,5,8,11 cited in the application --	1,2,5
Y	FR, A, 888973 (AIRAL A.G.) 28 December 1943, see the abstract, point 1; page 1, lines 30-49 --	1,2
Y	GB, A, 579654 (MAGNESIUM ELEKTRON LTD) 12 August 1946, see claims 1,2 --	1,2
Y	US, A, 2264310 (HANAWALT et al.) 2 December 1941, see the whole document --	1,2
Y	Journal of Metals, vol. 30, No:8, August 1987, (Warrendale, P.A., US), F.H. Froes et al.: "Rapid solidification of Al, Mg and Ti", pages 14-21; see pages 17,18; page 19, table VI	1,5
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search 13 June 1989 (13.06.89)		Date of Mailing of this International Search Report 28 June 1989 (28.06.89)
International Searching Authority  European Patent Office		Signature of Authorized Officer

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 8900071


SA 27331

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 21/06/89  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0166917	08-01-86	US-A- 4675157	23-06-87
		DE-A- 3564702	06-10-88
		JP-A- 61096046	14-05-86
		US-A- 4718475	12-01-88
EP-A- 0219628	29-04-87	US-A- 4765954	23-08-88
		JP-A- 62083446	16-04-87
FR-A- 888973			
GB-A- 579654			
US-A- 2264310			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 89/00071

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB <sup>4</sup> : C 22 C 23/02		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB <sup>4</sup>	C 22 C 23/02	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>11</sup>	Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>	N° des revendications visées <sup>13</sup>
A	EP, A, 0166917 (ALLIED CORP.) 8 janvier 1986, voir revendications 1,2,4,9; page 15; tableau V: "extrusion temperature"  cité dans la demande --	1-3,5
Y	EP, A, 0219628 (ALLIED CORP.) 29 avril 1987, voir revendications 1,2,5,8,11  cité dans la demande --	1,2,5
Y	FR, A, 888973 (AIRAL A.G.) 28 décembre 1943, voir résumé, point 1; page 1, lignes 30-49 --	1,2
Y	GB, A, 579654 (MAGNESIUM ELEKTRON LTD) 12 août 1946, voir revendications 1,2 --	1,2
Y	US, A, 2264310 (HANAWALT et al.) 2 décembre 1941, voir le document en entier --	1,2
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup></p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« &amp; » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
13 juin 1989	28.06.89	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	 <b>P.C.G. VAN DER PUTTEN</b>	

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS	(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUÉS SUR LA DEUXIÈME FEUILLE)	
Catégorie	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	Journal of Metals, vol. 30, no. 8, août 1987 (Warrendale, P.A., US), F.H. Froes et al.: "Rapid solidification of Al, Mg and Ti", pages 14-21, voir pages 17,18; page 19, tableau VI -----	1,5

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 8900071  
SA 27331

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 21/06/89  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0166917	08-01-86	US-A- 4675157	23-06-87
		DE-A- 3564702	06-10-88
		JP-A- 61096046	14-05-86
		US-A- 4718475	12-01-88
-----			
EP-A- 0219628	29-04-87	US-A- 4765954	23-08-88
		JP-A- 62083446	16-04-87
-----			
FR-A- 888973		Aucun	
-----			
GB-A- 579654		Aucun	
-----			
US-A- 2264310		Aucun	
-----			

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**